



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 42 35 786 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 08 F 12/06**  
C 08 F 4/48  
C 08 L 25/04  
// C 08 F 112/08 (C 08 F  
212/08, 212:12) C 08 F  
2/06

②1 Aktenzeichen: P 42 35 786.1  
②2 Anmeldetag: 23. 10. 92  
④3 Offenlegungstag: 28. 4. 94

DE 42 35 786 A 1

⑦1 Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦2 Erfinder:  
Brandstetter, Franz, Dr., 67435 Neustadt, DE;  
Wittmer, Paul, Prof. Dr., 76829 Landau, DE;  
Gausepohl, Hermann, Dr., 67112 Mutterstadt, DE;  
Thiele, Reiner, Prof. Dr., 67663 Kaiserslautern, DE

⑤4 Polystyrol-Formmasse und Verfahren zu ihrer Herstellung

⑤7 Verfahren zur Herstellung von insbesondere glasklarem Polystyrol durch anionische Polymerisation in einem kontinuierlich betriebenen Rohrreaktor mit Zwischeneinspeisung, wobei der Initiator und weniger als 50% der Monomeren in den Reaktorzulauf eingespeist werden und die restliche Monomermenge an mindestens einer in Strömungsrichtung nachgeordneten Stelle zugesetzt wird.

DE 42 35 786 A 1

Während die radikalisch ablaufende Polymerisation von Styrol praktisch nur zu unvollständiger Umsetzung führt, kann durch anionische Polymerisation unmittelbar monomerenfreies Polystyrol erhalten werden, was aus mehreren Gründen vorteilhaft und wichtig ist. Vor allem für Anwendungen im Lebensmittelbereich ist die Monomerenfreiheit von Polystyrol-Formmassen sehr wesentlich.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von insbesondere glasklarem Polystyrol durch anionische Polymerisation und die danach erhältliche Formmasse. Hierzu sind die nachstehenden Druckschriften in Betracht zu ziehen:

US 482 391  
US 3 035 033  
EP 176 611  
US 4 883 846  
EP 471 550  
US 3 030 346  
US 3 954 894  
US 4 196 153  
US 4 200 713  
US 4 205 016.

In der US-Patentschrift 4 883 846 ist ein Verfahren zur anionischen Polymerisation von Styrol beschrieben. Danach wird Styrol in Ethylbenzol mit n-Butyllithium in einem Reaktor adiabatisch polymerisiert.

Der Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß man wegen der erheblichen Wärmeentwicklung nur geringe Styrolkonzentrationen anwenden kann, um die Endtemperatur in Grenzen zu halten und somit nur eine geringe Raum-Zeit-Ausbeute erzielt. Eine zu hohe Endtemperatur führt zu einem thermischen Abbruch und damit zu unvollständiger Reaktion und unkontrollierter Molekulargewichtsverteilung.

In EP 176 611 und US 3 035 033 sind sogenannte Schleifen- oder Umlaufreaktoren zur Herstellung von anionischem Polystyrol beschrieben. Dabei wird empfohlen, daß die Verweilzeit mindestens 1–3 Stunden beträgt bzw. daß das zirkulierende Volumen mindestens 15 mal und vorzugsweise mindestens 25 mal so groß ist wie das Zulaufvolumen.

Der Nachteil dieses Verfahrens ist die ebenfalls geringe Raumzeit-Ausbeute.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, ein wirtschaftliches Verfahren zur anionischen Polymerisation von Styrol anzugeben, das mit hoher Raum-Zeit-Ausbeute, also hoher Monomer- bzw. Polymerkonzentration betrieben werden kann.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren der genannten Art, bei dem man die Umsetzung in einem kontinuierlich betriebenen Rohrreaktor mit Zwischeneinspeisung durchführt, wobei der Initiator und weniger als 50% des Monomeren in den Reaktorzulauf eingespeist werden und die restliche Monomermenge an mindestens einer weiteren in Strömungsrichtung nachgeordneten Stelle zugesetzt wird.

Als Monomere können außer Styrol, z. B.  $\alpha$ -Methylstyrol, Vinyltoluol, tert.-Butylstyrol oder deren Mischungen eingesetzt werden.

Es ist üblich, bei der anionischen Polymerisation ein Lösungsmittel zu verwenden. Als Lösungsmittel können Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Geeignet sind aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, die unter Reaktionsbedingungen flüssig sind und vorzugsweise 4 bis 12 Kohlenstoffatome ent-

halten. Geeignet sind z. B. Pentan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Toluol, Ethylbenzol oder Xylol.

Wie bei allen anionischen Polymerisationsverfahren müssen Lösemittel und Monomere gründlich von polaren Verbindungen und solchen mit aktiven Wasserstoffatomen befreit sein, um den Initiator nicht zu deaktivieren.

Dazu werden die Einsatzstoffe vor Gebrauch destilliert und anschließend über  $Al_2O_3$  oder Molekularsieb geleitet.

Initiatoren für die Polymerisation sind die bekannten Monolithium-Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel  $RLi$ , worin R einen aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder zunächst aliphatisch-aromatischen Kohlenwasserstoffrest darstellt. Der Kohlenwasserstoffrest kann bis zu etwa 12 Kohlenwasserstoffatome besitzen.

Geeignet sind z. B. Methylolithium, Ethyllithium, n- oder sec.-Butyllithium, Isopropyllithium, Cyclohexyllithium oder Phenyllithium. Besonders bevorzugt sind n-Butyl- oder sec.-Butyllithium.

Die Polymerisation verläuft unter den für die anionische Polymerisation üblichen Bedingungen, d. h. unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß bei Temperaturen zwischen 0 und 120°C, bevorzugt zwischen 40 und 90°C. Das Molekulargewicht wird in bekannter Weise über das Molverhältnis von Initiator und Styrol-Verbindung eingestellt.

Produkte mit breiterer oder auch multimodaler Verteilung kann man erhalten, wenn nicht nur das Monomere, sondern auch der Initiator an mehreren Stellen des Rohrreaktors zugeführt wird.

Die Polymerisation wird in jedem Fall bis zu einem praktisch vollständigen Umsatz geführt.

Die lebenden Kettenenden der gebildeten Polymeren werden schließlich mit einer protonenaktiven Substanz abgebrochen. Es eignen sich insbesondere Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol oder schwache Säuren wie  $CO_2/H_2O$ . Nach Inaktivierung der lebenden Kettenenden wird die Polymerlösung in üblicher Weise vom Lösemittel befreit und nach Bedarf mit Stabilisatoren, Antioxidantien, Gleitmitteln usw. versetzt.

#### Beispiel

Eine Vorrichtung für das erfindungsgemäße Verfahren ist in der Fig. 1 wiedergegeben. Sie besteht im wesentlichen aus aneinandergeflanschten Rohren mit insgesamt sechs Segmenten (1–6) und einem inneren Durchmesser von 0,4 in und einer Gesamtlänge von 120 m.

Die Rohre der Segmente 1–5 sind mit Kühlregistern in Form von statischen Mischern vom Typ SMR der Firma Sulzer versehen (in der Figur weggelassen), die neben der Mischwirkung auch die Kühlung übernehmen. Zur Erzielung eines vollständigen Umsatzes wird das letzte Segment nicht gekühlt. Dieses Segment kann sowohl als Leerrohr ausgebildet wie mit statischen Mixern versehen sein.

Der Initiator (I), das Lösemittel (LM) und ein aliquoter Teil des Monomeren (S) werden am Kopf des Reaktors eingespeist. Das restliche Monomere wird in vier gleiche Anteile aufgeteilt und nach 25 m, 45 m, 65 und 90 m eingespeist; in einem praktischen Versuch wurde wie folgt verfahren:

Am Kopf des Rohrreaktors wurden 7572 kg/h gereinigtes und getrocknetes Methylcyclohexan, 1519 kg/h Styrol und 23,0 kg/h einer 12%igen Lösung von sec.-Bu-

tyllithium in Methylcyclohexan eingespeist. An den Segmenten 2, 3, 4 und 5 wurden jeweils 1519 kg/h Styrol zugeführt. Verweilzeiten, Durchsätze und Strömungsgeschwindigkeiten für die einzelnen Segmente ergeben sich aus der folgenden Aufstellung, in der  $m_n$  den Massendurchsatz an Cyclohexan und Styrol in der  $n$ -ten Rohrstrecke in der Zeiteinheit bedeutet,  $V_n$  die entsprechende Volumenmenge,  $W_n$  die Strömungsgeschwindigkeit und  $t$  die Verweilzeit.

Verweilzeiten, Durchsätze und Strömungsgeschwindigkeiten in den einzelnen Segmenten

#### 1. Segment

$$\begin{aligned} \dot{m}_1 &= \dot{m}_{CO} + 0,2 \dot{m}_{SO} \\ \dot{m}_{CO} &= 7595 \text{ kg/h} \\ \dot{m}_{SO} &= 7595 \text{ kg/h} \\ \dot{m}_1 &= 0114 \text{ kg/h} \\ \dot{V}_1 &= 11,393 \text{ m}^3/\text{h} \\ W_1 &= 4,20 \text{ cm/s} \\ \bar{t}_1 &= 595 \text{ s} \end{aligned}$$

#### 2. Segment

$$\begin{aligned} \dot{m}_2 &= 10\,633 \text{ kg/h} \\ \dot{V}_2 &= 13,291 \text{ m}^3/\text{h} \\ W_2 &= 4,90 \text{ cm/s} \\ \bar{t}_2 &= 408 \text{ s} \end{aligned}$$

#### 3. Segment

$$\begin{aligned} \dot{m}_3 &= 12\,152 \text{ kg/h} \\ \dot{V}_3 &= 15,190 \text{ m}^3/\text{h} \\ W_3 &= 5,60 \text{ cm/s} \\ \bar{t}_3 &= 357 \text{ s} \end{aligned}$$

#### 4. Segment

$$\begin{aligned} \dot{m}_4 &= 13\,671 \text{ kg/h} \\ \dot{V}_4 &= 17,089 \text{ m}^3/\text{h} \\ W_4 &= 6,30 \text{ cm/s} \\ \bar{t}_4 &= 397 \text{ s} \end{aligned}$$

#### 5. Segment

$$\begin{aligned} \dot{m}_5 &= 15\,190 \text{ kg/h} \\ \dot{V}_5 &= 18,990 \text{ m}^3/\text{h} \\ W_5 &= 7,0 \text{ cm/s} \\ \bar{t}_5 &= 286 \text{ s} \end{aligned}$$

#### 6. Segment

$$\begin{aligned} \dot{m}_6 &= 15\,190 \text{ kg/h} \\ \dot{V}_6 &= 18,99 \text{ m}^3/\text{h} \\ W_6 &= 7,0 \text{ cm/s} \\ \bar{t}_6 &= 143 \text{ s} \end{aligned}$$

Die Gesamtverweilzeit in allen Reaktorsegmenten beträgt:

$$\bar{t}_{\text{ges}} = \sum_{i=1}^6 \bar{t}_i = 2186 \text{ s} = 36,4 \text{ min.}$$

Mit einem effektiven Reaktorvolumen

$V_{\text{Reff}} = 9,043 \text{ m}^3$  ergibt sich daraus eine Raumzeitausbeute von  $840 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{h}$ .

Jedes Segment mit Ausnahme des sechsten wird mit  $V_K = 50 \text{ m}^3/\text{h}$  Wasser im Gleichstrom gekühlt. Die Kühlmittelzulauftemperatur ist für alle Segmente 1 ... 5  $T_{K0} = 45^\circ$ . Die Kühlmittelaustrittstemperatur ist bei allen Segmenten 1 ... 5  $T_{KA} = 49^\circ \text{C}$ . Der Umsatz am Austritt aller Segmente 1 ... 5 ist größer als 96%. Der Umsatz am Austritt des 6. Segmentes ist größer als 99,9%.

Fig. 2 zeigt die axialen Temperaturprofile der Reaktionsmasse  $T_K$  und des Kühlmittels.

Das Molekulargewicht betrug  $182\,000 \text{ g/mol}$ .

#### Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt mit dem Unterschied, daß die Initiatormenge aufgeteilt wurde.  $18,4 \text{ kg/h}$  12%ige sec-Butyllithium wurde am Kopf des Segmentes 1 und  $4,6 \text{ kg/h}$  12%ige sec-Butyllithiumlösung wurde am Kopf des Segmentes 2 zudosiert. Die Raumzeitausbeute betrug  $790 \text{ kg/in}^3 \cdot \text{h}$ . Das mittlere Molekulargewicht betrug  $163\,000 \text{ g/mol}$ .

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von insbesondere glasklarem Polystyrol durch anionische Polymerisation, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation in einem kontinuierlich betriebenen Rohrreaktor mit Zwischeneinspeisung durchführt, wobei der Initiator und weniger als 50% der Monomeren in den Reaktorlauf eingespeist werden und die restliche Monomermenge an mindestens einer in Strömungsrichtung nachgeordneten Stelle zugesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zwischen den Einspeisungsstellen für das Monomere liegenden Rohrabchnitte mindestens teilweise mit statisch wirkenden Mischern und/oder Kühleinrichtungen ausgerüstet sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die maximalen Temperaturunterschiede in axialer Richtung innerhalb der Reaktionsmasse kleiner als  $25 \text{ K}$  sind.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Triebkraft  $T - T_K$  an jeder axialen Position kleiner als  $30 \text{ K}$  ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Polymermassenbruch am Reaktorausstritt zwischen 40 und 70% liegt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Umsatz am Reaktorausstritt größer 99,99% ist.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Initiator neben der Einspeisung am Kopf des ersten Segmentes an mindestens einer weiteren Stelle in Strömungsrichtung zudosiert wird.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

FIG.1

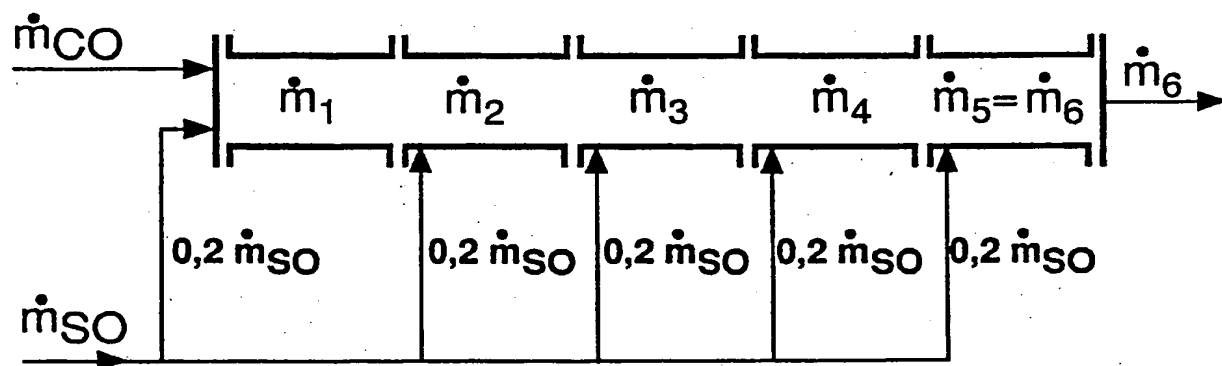
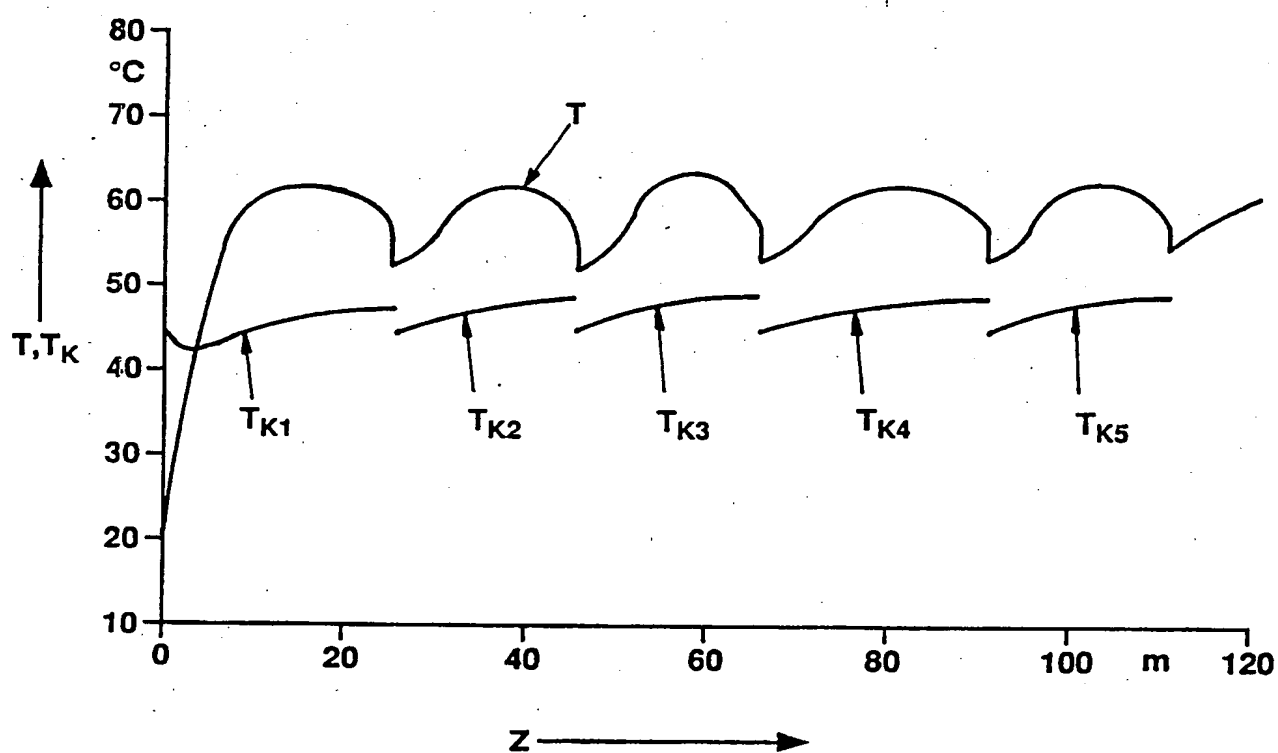


FIG.2



009865356

WPI Acc No: 1994-145221/199418

Polystyrene moulding material of high transparency - is prepd. by a continuously operated segmented reactor and has a low residual monomer content.

Patent Assignee: BASF AG (BADI )

Inventor: BRANDSTETTER F; GAUSEPOHL H; THIELE R; WITTMER P

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 4235786	A1	19940428	DE 4235786	A	19921023	199418 B

Priority Applications (No Type Date): DE 4235786 A 19921023

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 4235786	A1	5	C08F-012/06	

Abstract (Basic): DE 4235786 A

A process for the prepn. of transparent polystyrene (I) by anionic polymerisation is claimed whereby the polymerisation is carried out in a continuously operating tubular reactor with intermediate feed points. the initiator and less than 50% of the monomer are fed to the reactor inlet and the balance of the monomer is added in at least one other point downstream of the entrance.

USE/ADVANTAGE - The process is useful for the prodn. of (I) with high transparency and low residual monomer content. (I) have high transparency with a low residual monomer content and the process is economical and has a high space-time yield.